یونٹ

# 4

# کیمیائی حرکیات (Chemical Kinetics)

5262CH04

## مقاصد

اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد آپ اس قابل ہوجائیں گے کہ

- اوسط اور لمحاتی (Instaneous) شرح تعامل کی تعریف بیان کرسکیں۔
- شرح تعامل کو وقت کے ساتھ متعاملوں یا ماحصلوں کے ارتکاز میں تبدیلی کے طور پر ظاہر کرسکیں۔
- ابتدائی اور پیچیدہ تعاملات کے درمیان فرق کرسکیں۔
- تعاملات کی سالمیت (molecularity) اور آرڈر (order) میں فرق کرسکیں۔
- شرح مستقلہ (rate constant) کی تعریف بیان کرسکیں۔
- شرح تعامل کے ارتکاز، درجۂ حرارت اور وسیط (catalyst) پر انحصار سے بحث کرسکیں۔
- صفر اور فرسٹ آرڈر تعاملات کے لیے تکملی (ntegrated) شرح مساوات کو اخذ کرسکیں۔
- صفر اور فرسٹ آرڈر تعاملات کے لیے شرح مستقلوں کا تعین کرسکیں گے۔ بنظریہ تصادم (collision theory) کی وضاحت کرسکیں۔

کیمیائی حرکیات سے ہمیں اس بات کو سمجھنے میں مدد ملتی ہے کہ کیمیائی تعامل کس طرح واقع ہوتے ہیں۔

کیمسٹری کا تعلق بنیادی طور پر تبدیلی سے ہے۔ کیمیائی تعاملات کے ذریعے مخصوص خصوصیات کی حامل اشیا کو مختلف خصوصیات والی اشیا میں تبدیل کرسکتے ہیں۔ کسی کیمیائی تعامل میں کیمیاداں مندرجہ ذیل حقائق کو جاننے کی کوشش کرتے ہیں۔

(a) کیمیائی تعامل کے ہونے کا امکان جس کی پیشین گوئی حرحرکیات (Thermodynamics) کے ذریعے کی جاسکتی ہے (جیسا کہ آپ جانتے ہیں کہ مستقل درجۂ حرارت اور دباؤ پر جس تعامل کے لیے $\Delta G < 0$ ہوتا ہے وہ تعامل ممکن ہے)

(b) کس حد تک تعامل ہوگا۔ اس کا تعین کیمیائی توازن (chemical Equilibrium) کے ذریعہ کیا جاسکتا ہے۔

(c) تعامل کی رفتار یعنی توازن کی حالت کو پہنچنے تک لگنے والا وقت۔

کیمیائی تعامل کو مکمل طور پر سمجھنے کے لیے تعامل کے امکان اور حد کے ساتھ ساتھ اس کی شرح اور شرح کا تعین کرنے والے عوامل کو جاننا بھی بہت ضرورت ہے۔ مثال کے طور پر کون سے عوامل اس بات کا تعین کریں گے کہ غذائی شے کتنی جلدی خراب ہوجائے گی؟ دانتوں میں بھرنے کے لیے جلد از جلد سیٹ ہوجانے والے مادے کو کس طرح بنایا جائے گا؟ یا کسی خودکار انجن میں ایندھن کے احتراق کی شرح کو کون کنٹرول کرتا ہے؟ ان سبھی سوالوں کے جواب کیمسٹری کی اس شاخ سے حاصل ہوں گے جس میں تعامل کی شرح اور ان کے میکانزم کا مطالعہ کیا جاتا ہے۔ یہ شاخ کیمیائی حرکیات (Chemical Kinetics) کہلاتی ہے۔ لفظ Kinetics یونانی زبان کے kinesis سے ماخوذ ہے جس کا مطلب ہے حرکت۔ حرحرکیات سے صرف تعامل کے ہونے کے امکان کا پتہ چلتا ہے جبکہ کیمیائی حرکیات سے تعامل کی شرح کے بارے میں پتہ چلتا ہے۔ مثال کے طور پر

حرحرکیات اعداد وشمار سے ظاہر ہوتا ہے کہ ہیرے کو گریفائٹ میں تبدیل کیا جاسکتا ہے لیکن حقیقت میں اس تبدیلی کی شرح اس قدر سست ہوتی ہے کہ اسے محسوس نہیں کیا جاسکتا۔ لہٰذا اکثر لوگ سمجھتے ہیں کہ ''ہیرا ہے ہمیشہ کے لیے''۔

حرکیاتی مطالعہ نہ صرف تعامل کی رفتار یا شرح کا تعین کرنے میں ہماری مدد کرتا ہے بلکہ ان حالات کو بھی بیان کرتا ہے جن سے تعامل کی شرح میں تبدیلی آسکتی ہے۔ ارتکاز، درجۂ حرارت، دباؤ اور وسیط جیسے کچھ عوامل تعامل کی شرح کو متاثر کرتے ہیں۔ خربینی سطح پر ہماری دلچسپی اس بات میں ہوتی ہے کہ کتنی مقدار نے تعامل کیا یا کتنی مقدار پیدا ہوئی اور ان کے استعمال ہونے یا پیدا ہونے کی شرح کیا ہے؟ سالماتی سطح پر تعامل کے میکانزم میں متصادم سالمات کی تشریق (Orientaien) اور توانائی زیر بحث ہوتے ہیں۔

اس اکائی میں ہم تعامل کی اوسط اور لحاتی شرح اور اسے متاثر کرنے والے عوامل کا مطالعہ کریں گے۔ نظریہ تصادم (Coallision Theory) کے متعلق کچھ ابتدائی جانکاری بھی اس میں دی گئی ہے۔ ان سبھی کو سمجھنے سے پہلے آیئے شرح تعامل کا مطالعہ کرتے ہیں۔

## 4.1 کیمیائی تعامل کی شرح (Rate of a Chemical Reaction)

کچھ تعاملات جیسے آینی تعاملات بہت تیزی کے ساتھ ہوتے ہیں، مثال کے طور پر سلور نائٹریٹ اور سوڈیم کلورائڈ کے آبی محلول کی آمیزش کی وجہ سے سلور کلورائڈ کی ترسیب (Precipitation) بہت تیزی سے ہوتی ہے۔ اس کے برعکس کچھ تعاملات بہت آہستہ ہوتے ہیں مثال کے طور پر ہوا اور نمی کی موجودگی میں لوہے پر زنگ لگنا۔ اس کے علاوہ کچھ ایسے تعاملات بھی ہیں مثلاً چینی کا inversion اور اسٹارچ کی آب پاشیدگی (hydrolysis) جو کہ متعدل رفتار سے ہوتے ہیں۔ کیا آپ ہر ایک زمرے سے متعلق کچھ اور تعاملات کی مثالوں پر غور کر سکتے ہیں؟

آپ کو معلوم ہوگا کہ موٹر گاڑی کی رفتار کو اس کی حالت میں تبدیلی کے طور پر یا مخصوص وقفہ میں طے کیے گئے فاصلہ کے طور پر ظاہر کیا جاتا ہے۔ اسی طرح تعامل کی رفتار یا تعامل کی شرح کی تعریف اکائی وقت میں متعامل یا ماحصل کے ارتکاز میں تبدیلی کے طور پر کی جاتی ہے۔ تعامل کی شرح کو

(i) کسی ایک متعامل کے ارتکاز میں کمی کی شرح، یا

(ii) کسی ایک ماحصل کے ارتکاز میں اضافے کے ذریعے ظاہر کیا جاسکتا ہے۔

ایک مفروضی تعامل پر غور کیجیے۔ مان لیجیے کہ حجم مستقل ہے

$$R \rightarrow P$$

متعامل R کے ایک مول سے ماحصل P کا ایک مول پیدا ہوتا ہے۔ اگر وقت $t_1$ پر $(R_1)$ اور $(P)_1$ بالترتیب R اور P کے ارتکاز ہیں اور وقت $t_2$ پر ان کے ارتکاز $(R)_2$ اور $(P)_2$ ہیں تو

$$t_2 - t_1 = \Delta t$$

$$[R]_2 - [R]_1 = \Delta[R]$$

$$[P]_2 - [P]_1 = \Delta[P]$$

مذکورہ بالا عبارتوں میں بڑا بریکٹ (مربع بریکٹ) مولر ارتکاز کو ظاہر کرنے کے لیے استعمال کیا جاتا ہے۔

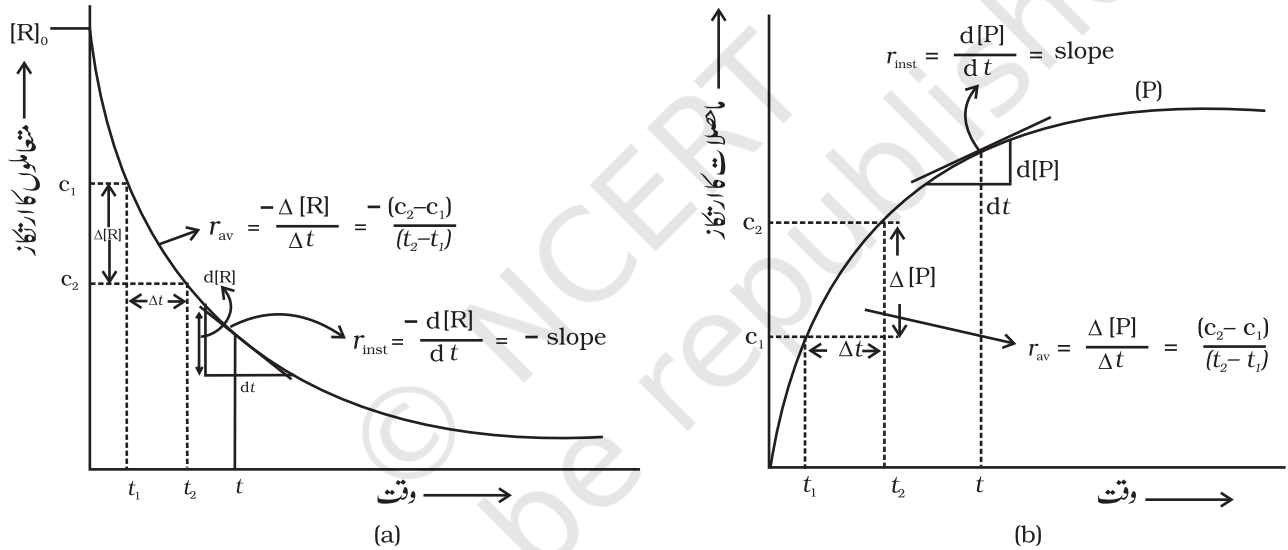
R میں کمی آنے کی شرح

$$\frac{\text{R کے ارتکاز میں کمی}}{\text{لیا گیا وقت}} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \quad (4.1)$$

P میں اضافہ کی شرح

$$\frac{\text{P کے ارتکاز میں اضافہ}}{\text{لیا گیا وقت}} = +\frac{\Delta[P]}{\Delta t} \quad (4.2)$$

کیونکہ، $\Delta[R]$ منفی مقدار ہے (کیونکہ تعامل کا ارتکاز کم ہورہا ہے۔ اسے '-1' سے ضرب کرنے پر تعامل کی شرح ایک مثبت مقدار بن جاتی ہے۔ مذکورہ بالا مساوات (4.1) اور (4.2) اوسط شرح تعامل $r_{av}$ کو ظاہر کرتی ہیں۔

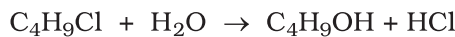
اوسط شرح تعامل کا انحصار متعامل یا ماحصلات کے ارتکاز میں تبدیلی اور اس تبدیلی میں لگنے والے وقت پر ہوتا ہے۔(شکل 4.1)

**شکل 4.1**: لمحاتی اور اوسط شرح تعامل



## شرح تعامل کی اکائیاں (Units of rate of a reaction)

مساوات (4.1) اور (4.2) سے صاف ظاہر ہے کہ شرح کی اکائیاں concentration time$^{-1}$ ہیں۔ مثال کے طور پر اگر ارتکاز mol L$^{-1}$ میں ہے اور وقت سیکنڈ میں ہے تو اکائیاں mol L$^{-1}$s$^{-1}$ ہوں گی۔ تاہم گیسی تعاملات میں جب کہ گیسوں کا ارتکاز ان کے جزوی دباؤ کی اصطلاح میں ظاہر کیا جاتا ہے لہٰذا شرح مساوات کی اکائیاں atms$^{-1}$ ہوں گی۔

**مثال 4.1** مختلف وقفوں پر بیوٹائل کلورائڈ $(C_4HCl)$ کے ارتکاز ذیل میں دیے گئے ہیں تعامل کی اوسط شرح معلوم کیجیے۔

$$C_4H_9Cl + H_2O \rightarrow C_4H_9OH + HCl$$

مختلف وقفوں کے دوران

| $t/s$ | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 300 | 400 | 700 | 800 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[C_4H_9Cl]/mol\ L^{-1}$ | 0.100 | 0.0905 | 0.0820 | 0.0741 | 0.0671 | 0.0549 | 0.0439 | 0.0210 | 0.017 |

**حل** ہم مختلف وقفوں کے لیے ارتکاز میں فرق کا تعین کر سکتے ہیں اور پھر $\Delta(R)$ کو $\Delta t$ سے تقسیم کر کے اوسط شرح معلوم کر لیتے ہیں (جدول 4.1)

جدول **4.1** بیوٹائل کلورائڈ کی آب پاشیدگی کی اوسط شرحیں

| $r_{av} \times 10^4/mol\ L^{-1}s^{-1}$ $= -\{(C_4H_9CI)t_2\ (c_4H_9CI)t_1/(t_2-t_1)\}\times10^4$ | $t_2/s$ | $t_1/s$ | $[C_4H_9CI]t_2/$ $mol\ L^{-2}$ | $[C_4H_9CI]t_1/$ $mol\ L^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1.90 | 50 | 0 | 0.0905 | 0.100 |
| 1.70 | 100 | 50 | 0.0820 | 0.0905 |
| 1.58 | 150 | 100 | 0.0741 | 0.0820 |
| 1.40 | 200 | 150 | 0.0671 | 0.0741 |
| 1.22 | 300 | 200 | 0.0549 | 0.0671 |
| 1.10 | 400 | 300 | 0.0439 | 0.0549 |
| 1.04 | 500 | 400 | 0.0335 | 0.0439 |
| 0.4 | 800 | 700 | 0.017 | 0.0210 |



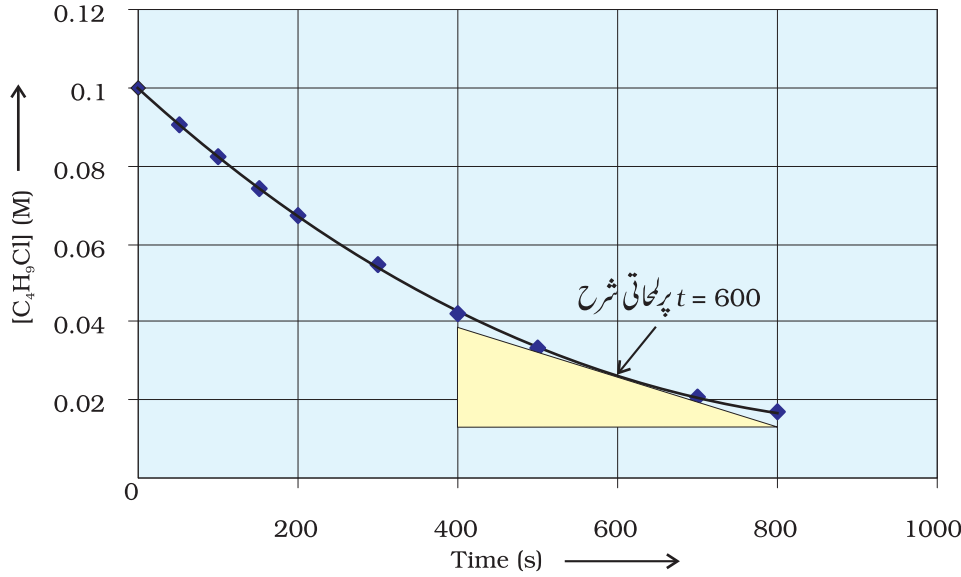
یہ دیکھا جاسکتا ہے (جدول 4.1) میں اوسط شرح کی قدر $1.90\times10^{-4}\ mol\ L^{-1}S^{-1}$ سے گر کر $0.4 \times 10^{-4}$ $mol\ L^{-1}s^{-1}$ = ہوجاتا ہے۔ کسی مخصوص لمحہ میں شرح تعامل کی پیشین گوئی کے لیے اوسط شرح کا استعمال نہیں کیا جاسکتا کیونکہ یہ اس وقفہ کے لیے مستقل ہوگا جس پر اس کی پیمائش کی گئی ہے۔ لہٰذا کسی لمحہ میں شرح کو ظاہر کرنے کے لیے ہم لمحاتی شرح کا تعین کرتے ہیں۔ اسے ہم کسی بہت معمولی وقفہ $dt$ (جب $\Delta t$ صفر کی طرف جا رہا ہو) کے لیے اوسط شرح کے ذریعہ حاصل کر سکتے ہیں۔ اس طرح ریاضیاتی طور پر لا متناہی معمولی وقفہ $dt$ کے لیے لمحاتی شرح مندرجہ ذیل ہے۔

$$r_{av} = \frac{-\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \qquad (4.3)$$

جب $\Delta t \rightarrow 0$



2019-20

$$r_{inst} = \frac{-d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

**شکل 4.2:**
بیوٹائل کلورائڈ $(C_4H_9Cl)$ کے ہائڈرولسس کی لمحاتی شرح

اس کا تعین متعامل (R) یا ماحصلات (P) میں سے کسی ایک کا وقت t کے ساتھ بننے والے گراف کے منحنی پر وقت t پر مماس (tangent) کھینچ کر اس کے سلوپ کی تحسیب کر کے کیا جا سکتا ہے (شکل 4.1) مثال 4.1 میں 600s پر $r_{inst}$ کی تحسیب بیوٹائل کلورائڈ کے ارتکاز اور وقت کے مابین گراف کھینچ کر کی جا سکتی ہے۔ $t$=600s کے منحنی پر خط مماس کھینچتے ہیں۔ شکل (4.2)

اس مماس سلوپ سے لمحاتی شرح حاصل ہوتی ہے۔

$$\text{So, } r_{inst} \text{ at 600 s} = \left(\frac{0.0165 - 0.037}{(800 - 400)\,s}\right) \text{mol L}^{-1} = 5.12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

At $t$ = 250 s $\quad r_{inst} = 1.22 \times 10^{-4}$ mol L$^{-1}$s$^{-1}$

$t$ = 350 s $\quad r_{inst} = 1.0 \times 10^{-4}$ mol L$^{-1}$s$^{-1}$

$t$ = 450 s $\quad r_{inst} = 6.4 \times 10^{-5}$ mol L$^{-1}$s$^{-1}$

اب مندرجہ ذیل تعامل پر غور کیجیے۔

$$Hg(l) + Cl_2(g) \rightarrow HgCl_2(s)$$

جہاں متعامل اور ماحصلات کے تناسب پیمائی قریب یکساں ہیں۔ تب تعامل کی شرح مندرجہ ذیل ہوگی۔

$$\text{تعامل کی شرح} = -\frac{\Delta[Hg]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[HgCl_2]}{\Delta t}$$

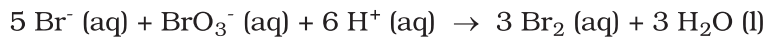
یعنی کسی متعامل کے ارتکاز میں کمی شرح محصلات کے ارتکاز میں اضافہ کی شرح کے مساوی ہوتی ہے۔ لیکن مندرجہ ذیل تعامل میں HI کے دو مول تحلیل ہو کر $H_2$ اور $I_2$ کا ایک مول فراہم کرتے ہیں۔

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

جن تعاملات میں متعامل اور ماحصلات کے تناسب پیمائی ضرب (stoichiometric coefficient) مساوی نہ ہوں ان میں کسی تعامل کے ارتکاز میں کمی کی شرح یا کسی ماحصل کے ارتکاز میں اضافہ کی شرح کو ان کے متعلقہ تناسب پیمائی ضریب سے تقسیم کرتے ہیں۔ کیونکہ HI کے ارتکاز میں کمی کی شرح، $H_2$ اور $I_2$ کی تشکیل کی شرح سے دوگنی ہے لہٰذا انہیں مساوی بتانے کے لیے $\Delta[HI]$ کو 2 سے تقسیم کردیتے ہیں۔ اس تعامل کی شرح مندرجہ ذیل کے مطابق ہوگی۔

$$\text{تعامل کی شرح} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$$

اسی طرح مندرجہ ذیل تعامل کے لیے

$$5\,Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6\,H^+(aq) \rightarrow 3\,Br_2(aq) + 3\,H_2O(l)$$

$$\text{شرح} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[Br^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[BrO_3^-]}{\Delta t} = -\frac{1}{6}\frac{\Delta[H^+]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

ایک مستقل درجۂ حرارت پر گیسی تعامل کے لیے کیونکہ ارتکاز جزوی دباؤ کے سیدھے تناسب میں ہوتا ہے اس لیے شرح تعامل کو تعامل یا ماحصل جزوی دباؤ میں تبدیلی کی شرح کے طور پر بھی ظاہر کیا جاسکتا ہے۔

**مثال 4.2**

318K پر $N_2O_5$ کی $NO_2$ اور $O_2$ میں تحلیل کا مطالعہ محلول میں $N_2O_5$ کے ارتکاز کی مانٹرنگ کے ذریعہ کیا گیا۔ شروع میں $N_2O_5$ کا ارتکاز $2.33\ mol\ L^{-1}$ تھا اور 184 منٹ کے بعد یہ گھٹ کر $2.08 mol\ L^{-1}$ رہ گیا۔ تعامل کی مساوات مندرجہ ذیل ہے۔

$$2\,N_2O_5(g) \rightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$

اس تعامل کی اوسط شرح گھنٹوں، منٹوں اور سیکنڈ میں معلوم کیجیے۔ اس وقفہ میں $O_2$ کے پیدا ہونے کی شرح کیا ہے؟

**حل**

$$\text{اوسط شرح} = \frac{1}{2}\left\{-\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}\right\} = -\frac{1}{2}\left[\frac{(2.08-2.33)\,mol\,L^{-1}}{184\,min}\right]$$

$=6.79 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}/min = (6.79 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}\ min^{-1}) \times (60\ min/1h)$

$=4.07 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}/h$

$=6.79 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1} \times 1min/60s$

$=1.13 \times 10^{-5}\ mol\ L^{-1}s^{-1}$

یہ یاد رکھنے کی بات ہے کہ

$$(\text{شرح}) = \frac{1}{4}\left\{\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}\right\}$$

$$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 6.79 \times 10^{-4} \times 4\ mol\ L^{-1}\ min^{-1} = 2.72 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}min^{-1}$$



2019-20

### متن پر مبنی سوالات

**4.1** تعامل $R \rightarrow P$ کے لیے تعامل کا ارتکاز 25 منٹ میں 0.03M سے 0.02M ہو جاتا ہے۔ تعامل کی اوسط شرح وقت کی دونوں اکائیوں یعنی منٹ اور سیکنڈ میں معلوم کیجیے۔

**4.2** تعامل ماحصل $2A \rightarrow$ میں A کا ارتکاز 10 منٹ میں $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ سے گھٹ کر $0.4 \text{ mol L}^{-1}$ رہ جاتا ہے۔ اس وقفہ میں شرح تعامل معلوم کیجیے۔

## 4.2 شرح تعامل کو متاثر کرنے والے عوامل (Factor influencing Rate of a Reaciton)

تعامل کی شرح تجرباتی حالات جیسے متعاملوں کا ارتکاز (گیسوں کے معاملے میں دباؤ) درجۂ حرارت اور وسیط پر منحصر ہوتا ہے۔

### 4.2.1 ارتکاز پر شرح کا انحصار (Dependence of Rate on Concentration)

دیے ہوئے درجہ حرارت پر کیمیائی تعامل کی شرح کا انحصار ایک یا زیادہ تعاملوں یا ماحصلات کے ارتکاز پر ہوتا ہے۔ تعاملوں کے ارتکاز کے طور پر تعامل کی شرح کا اظہار شرح کلیہ (Rate Law) کہلاتا ہے۔ اسے شرح مساوات یا شرح کی عبارت بھی کہا جاتا ہے۔

### 4.2.2 شرح عبارت اور شرح مستقلہ (Rate Expression and Rate Constant)

جدول 4.1 کے نتائج سے صاف ظاہر ہے کہ وقت کے ساتھ متعاملوں کے ارتکاز میں کمی آنے پر شرح تعامل گھٹتا ہے۔ اس کے برعکس شرح میں اس وقت اضافہ ہوتا ہے۔ جب متعاملوں کے ارتکاز میں اضافہ ہوتا ہے۔ اس لیے شرح تعامل کا انحصار متعاملوں کے ارتکاز پر ہوتا ہے۔

مندرجہ ذیل عمومی تعامل پر غور کیجیے۔

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

جہاں a، b، c اور d متعامل اور ماحصلات کے تناسب پیمائی ضریب ہیں۔ اس تعامل کے لیے شرح عبارت مندرجہ ذیل ہوگی۔

$$\text{شرح} \propto [A]^x \ [B]^y \qquad (4.4)$$

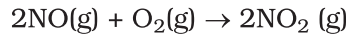
جہاں قوت نما x اور y متعاملوں کے تناسب پیمائی ضریب (a اور b) کے مساوی بھی ہو سکتے ہیں اور نہیں بھی۔ مذکورہ بالا مساوات کو مندرجہ ذیل طریقے سے بھی لکھا جا سکتا ہے۔

$$\text{شرح} \ = k\, [A]^x \ [B]^y \qquad (4.4a)$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = k[A]^x [B]^y \qquad (4.4b)$$

مساوات (4.4b) کی یہ شکل تفرقی شرح مساوات (differential rate equation) کہلاتی ہے جہاں k تناسب کا مستقلہ ہے جسے شرح مستقلہ (rate constant) کہتے ہیں۔ مساوات (4.4) جو کہ شرح تعامل اور متعاملوں کے ارتکاز میں تعلق کو ظاہر کرتی ہے شرح کلیہ یا شرح عبارت کہلاتی ہے۔ اس طرح شرح کلیہ وہ عبارت ہے جس میں شرح تعامل کو متعاملوں کے مولر ارتکاز پر کوئی قوت لگا کر ظاہر کرتے ہیں۔ یہ قوت کسی متوازن کیمیائی

مساوات میں تعامل کرنے والی اسپشیز کے تناسب پیمائی ضریب کے مساوی ہو بھی سکتی ہے اور نہیں بھی۔ مثال کے طور پر:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2\ (g)$$

ہم اس تعامل کی شرح کی پیمائش یا تو کسی ایک متعامل کے ارتکاز کو مستقل رکھتے ہوئے دوسرے متعامل کے ارتکاز کو تبدیل کرکے یا دونوں متعاملوں کے ارتکاز کو تبدیل کرکے ابتدائی ارتکاز کے تفاعل کے طور پر کرسکتے ہیں۔ ذیل نتائج حاصل ہوئے ہیں (جدول 4.2)

جدول 4.2: $NO_2$ کی تشکیل کی ابتدائی شرح

| تجربہ | ابتدائی $(NO)/molL^{-1}$ | ابتدائی $[O_2]/ mo^{-1}$ | $NO_2/\ mol\ L^{-1}s^{-1}$ کی تشکیل کی ابتدائی شرح |
|---|---|---|---|
| 1۔ | 0.30 | 0.30 | 0.096 |
| 2۔ | 0.60 | 0.30 | 0.384 |
| 3۔ | 0.30 | 0.60 | 0.192 |
| 4۔ | 0.60 | 0.60 | 0.768 |

نتائج پر نظر ڈالنے سے یہ صاف ظاہر ہے کہ جب $O_2$ کے ارتکاز کو مستقل رکھ کر NO کا ارتکاز دوگنا ہوتا ہے تو ابتدائی شرح تعامل میں چار کے فیکٹر سے اضافہ ہوتا ہے (0.096 تا $0.384\ mol\ L^{-1}s^{-1}$)۔ اس سے ظاہر ہوتا ہے کہ شرح کا انحصار NO کے ارتکاز کے مربع پر ہے۔ جب NO کے ارتکاز کو مستقل رکھا جاتا ہے اور $O_2$ کے ارتکاز کو دوگنا کر دیا جاتا ہے تو شرح بھی دوگنی ہو جاتی ہے جس سے ظاہر ہوتا ہے کہ شرح کا انحصار $O_2$ کے ارتکاز کی ایک قوت پر ہوتا ہے۔ اس طرح تعامل کے لیے شرح مساوات مندرجہ ذیل ہے۔

$$\text{شرح} = k[NO]^2[O_2]$$

اس شرح عبارت کی تفرقی شکل مندرجہ ہے۔

$$-\frac{d[R]}{dt} = k[NO]^2\,[O_2]$$

اب ہم مشاہدہ کرتے ہیں کہ اس تعامل کے لیے تجرباتی اندازوں سے حاصل ہونے والی شرح مساوات میں ارتکاز کے قوت نما متوازن کیمیائی تعامل میں ارتکاز کے تناسب پیمائی ضریب کے مساوی ہے۔

| | تعامل | تجرباتی شرح عبارت |
|---|---|---|
| **1**۔ | $CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$ | شرح = $k\,[CHCl_3]\,[Cl_2]^{1/2}$ |
| **2**۔ | $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$ | شرح = $k\,[CH_3COOC_2H_5]^1\,[H_2O]^0$ |

ان تعاملات میں ارتکاز کے قوت نما مساوات میں موجود تناسب پیمائی ضریب سے مختلف ھیں۔ لهذا هم کهه سکتے هیں که شرح کلیه کی پیشین گوئی صرف متوازن کیمیائی مساوات کو دیکھ کر نهیں کی جاسکتی یعنی اس کا تعین نظریاتی طور پر نهیں بلکه تجرباتی طور پر کیا جاتاھے۔

### 4.2.3 تعامل کا آرڈر (Order of a Reaction)

شرح مساوات (4.4) میں

$= k\,[A]^x\ [B]^y$

x اور y اس بات کی طرف اشارہ کرتے ہیں کہ شرح تعامل A یا B کے ارتکاز میں تبدیلی سے کس طرح متاثر ہوتا ہے۔مساوات (4.4) میں ان قوت نمائنوں کا حاصل جمع تعامل کے کل آرڈر (overall order) کو ظاہر کرتا ہے جبکہ x اور y بالترتیب A اور B متعاملوں کے متعلقہ آرڈر کو ظاہر کرتے ہیں۔

اس طرح، شرح کلیہ عبارت میں متعاملوں کے ارتکاز کی قوتوں کا حاصل جمع اس کیمیائی تعامل کا آرڈر کہلاتا ہے۔ تعامل کا آرڈر 0، 1، 2، 3 اور یہاں تک کہ کسر میں بھی ہوسکتا ہے۔صفر آرڈر تعامل کا مطلب ہے کہ تعامل متعاملوں کے ارتکاز سے مبرا ہے ۔

**مثال 4.3** اس تعامل کا کل آرڈر معلوم کیجئے جس کی شرح عبارت مندرجہ ذیل ہے۔

(a) شرح $= k\,[A]^{1/2}\,[B]^{3/2}$

(b) شرح $= k\,[A]^{3/2}\,[B]^{-1}$

**حل:**

(a) شرح $= k\,[A]^x\ [B]^y$

آرڈر $= x + y$

اس طرح آرڈر $= 1/2 + 3/2 = 2$

یعنی یہ سیکنڈ آرڈر تعامل ہے

(b) آرڈر $= 3/2 + (-1) = 1/2$,

یعنی نصف آرڈر تعامل ہے۔

ایک متوازن کیمیائی تعامل سے ہمیں اس بات کا صحیح علم نہیں ہو پاتا کہ تعامل کس طرح ہورہا ہے کیونکہ اتفاق سے ہی کوئی تعامل ایک مرحلہ میں مکمل ہوتا ہے۔وہ تعاملات جو کہ ایک مرحلہ میں مکمل ہوجاتے ہیں ابتدائی تعاملات (Elementary reation) کہلاتے ہیں۔ جب ابتدائی تعاملات کا ایک سلسلہ (جسے میکانزم کہتے ہیں) ماحصلات فراہم کرتا ہے تو تعاملات پیچیدہ تعاملات (complex reactions) کہلاتے ہیں۔ یہ تعاملات مسلسل (مثلاً ایتھین کی $CO_2$ میں تکسید اور $H_2O$ ضمنی مرحلوں کے ایک سلسلہ سے گزرتا ہے جس میں الکحل، ایلڈ، یہائڈ اور ایسڈ بنتے ہیں) رجعتی اور چاپنی تعاملات ہوسکتے ہیں مثلاً (فینال کے نائٹریشن سے آرتھو نائٹرو فینال اور پیرانائٹرو فینال حاصل ہوتے ہیں)

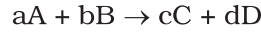




2019-20

## شرح مستقلہ کی اکائیاں (Units of rate constant)

ایک عمومی تعامل

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

کے لیے شرح $= k\,[A]^x\ [B]^y$

جہاں $x + y = n =$ تعامل کا آرڈر ہے۔

$$k = \frac{\text{Rate}}{[A]^x[B]^y}$$

$$= \frac{\text{ارتکاز}}{\text{وقت}} \times \frac{1}{(\text{ارتکاز})^n}$$

ارتکاز کی SI اکائیاں $mol\ L^{-1}$ میں اور وقت کی اکائی S لینے پر مختلف آرڈر والے تعامل کے لیے K کی اکائیاں جدول 4.3 میں دی گئی ہیں۔

جدول **4.3** شرح مستقلہ کی اکائیاں

| تعامل | آرڈر | شرح مستقلہ کی اکائیاں |
|---|---|---|
| صفر آرڈر تعامل | 0 | $\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^0} = mol\,L^{-1}s^{-1}$ |
| فرسٹ آرڈر تعامل | 1 | $\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^1} = s^{-1}$ |
| سیکنڈ آرڈر تعامل | 2 | $\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^2} = mol^{-1}L\,s^{-1}$ |

**مثال** 4.4

مندرجہ ذیل شرح مستقلوں میں ہر ایک کے لیے تعامل کے آرڈر کی شناخت کیجیے

(i) $k = 2.3 \times 10^{-5}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$

(ii) $k = 3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

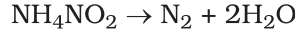
**حل**

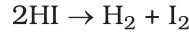
(i) سیکنڈ آرڈر شرح مستقلہ کی اکائی $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ ہے لہٰذا $k = 2.3 \times 10^{-5}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ سیکنڈ آرڈر تعامل کو ظاہر کرتا ہے۔

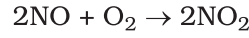
(ii) فرسٹ آرڈر شرح مستقلہ کی اکائی $s^{-1}$ ہے لہٰذا $k = 3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ فرسٹ آرڈر تعامل کو ظاہر کرتا ہے

## 4.2.4 تعامل کی سالمیت (Molecularity of a Reaction)

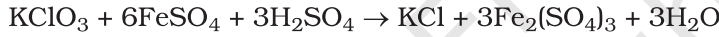
تعامل کی ایک اور خصوصیت جسے سالمیت (molecularity) کہتے ہیں، تعامل کے میکانزم کو سمجھنے میں مدد کرتی ہے۔ ابتدائی تعامل میں حصہ لینے والی اسپشیز (ایٹم، آئین یا سالمیات) جو کہ ایک ساتھ تصادم کے نتیجے میں کیمیائی تعامل کرتی ہیں، کی تعداد تعامل کی سالمیت (molecularity) کہلاتی ہے۔ جب تعامل میں صرف ایک ہی اسپشیز ملوث ہوتو تعامل یک سالماتی (unimolecular) کہلاتا ہے۔ مثال کے طور پر امونیم نائٹریٹ کی تحلیل

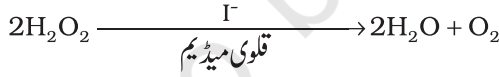
$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

دو سالماتی تعاملات میں بہ یک وقت دو اسپشیز کے درمیان تصادم ہوتا ہے۔ مثال کے طور پر ہائڈروجن آیوڈائڈ کی تحلیل

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

سالماتی تعاملات میں تین اسپشیز کے درمیان بہ یک وقت تصادم ہوتا ہے مثال کے طور پر

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

اس بات کا احتمال بہت ہی کم ہوتا ہے کہ تین سے زیادہ سالمات کے درمیان بہ یک وقت تصادم ہو۔ لہٰذا تین سے زیادہ سالمیت کا مشاہدہ نہیں کیا گیا ہے۔

اس طرح صاف ظاہر ہے کہ پیچیدہ تعاملات جن کی تناسب پیمائی مساوات میں تین سے زیادہ سالمات ہوتے ہیں وہ ایک سے زیادہ مرحلوں میں مکمل ہوتے ہیں۔

$$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

یہ تعامل جو کہ دسویں آرڈر کا تعامل نظر آتا ہے لیکن حقیقت میں یہ سیکنڈ آرڈر تعامل ہے۔ اس سے ظاہر ہوتا ہے کہ یہ تعامل کئی مراحل میں مکمل ہوتا ہے۔ کون سا مرحلہ مکمل کی شرح کو کنٹرول کرتا ہے؟ اس سوال کا جواب ہم تعامل کے میکانزم کو معلوم کر کے دے سکتے ہیں۔ مثال کے طور پر رِلے دوڑ میں ٹیم کی فتح سب سے آہستہ دوڑنے والے کھلاڑی پر منحصر ہوتی ہے۔ اسی طرح تعامل کی کل شرح تعامل کے سست ترین مرحلہ کے ذریعے کنٹرول ہوتی ہے۔ اس مرحلہ کو شرح متعین کرنے والا مرحلہ (rate determining step) کہتے ہیں۔ قلوی میڈیم میں آیوڈائڈ آین کے ذریعہ کیٹلائز ہونے والی ہائڈروجن کی تحلیل پر غور کیجیے۔

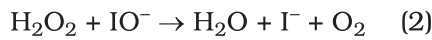
$$2H_2O_2 \xrightarrow[\text{قلوی میڈیم}]{I^-} 2H_2O + O_2$$

اس تعامل کے لیے شرح مساوات مندرجہ ذیل ہے۔

$$\text{شرح} = \frac{-d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2][I^-]$$

یہ تعامل $H_2O_2$ اور $I^-$ دونوں کی نسبت سے فرسٹ آرڈر تعامل ہے۔

شواہد یہ تجویز کرتے ہیں کہ یہ تعامل دو مرحلوں میں مکمل ہوتا ہے۔

$$H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^- \quad (1)$$

$$H_2O_2 + IO^- \rightarrow H_2O + I^- + O_2 \quad (2)$$

دونوں مراحل دو سالماتی ابتدائی تعاملات ہیں۔ $IO^-$ اسپشیز ضمنی ماحصل ہے کیونکہ یہ تعامل کے درمیان پیدا ہوتی ہے نہ کہ کل متوازن مساوات میں۔ پہلا مرحلہ سست ہونے کی وجہ سے شرح کا تعین کرنے والا مرحلہ ہے۔ اس طرح ضمنی ماحصل کی شرح تشکیل تعامل کی شرح کا تعین کرے گی۔

اس طرح، اب تک جو کچھ بحث ہوئی ہے اس سے مندرجہ ذیل نتائج اخذ کیے جاسکتے ہیں۔

(i) تعامل کا آرڈر ایک تجرباتی مقدار ہے۔ یہ صفر یا کسر میں ہوسکتا ہے۔لیکن سالمیت (molecularity) صفر یا غیر صحیح عدد نہیں ہوسکتی۔

(ii) ابتدائی تعامل اور پیچیدہ تعامل دونوں کا آرڈر ہوتا ہے جبکہ سالمیت صرف ابتدائی تعامل کے لیے ہی ہے۔ پیچیدہ تعامل کے لیے سالمیت کے کوئی معنی نہیں ہے۔

(iii) پیچیدہ تعاملات کے لیے آرڈر سست ترین مرحلہ کا دیا جاتا ہے اور عام طور سے سست ترین مرحلہ کی سالمیت اور کل تعامل کا آرڈر مساوی ہوتا ہے۔

**متن پر مبنی سوالات**

**4.3** تعامل ماحصل $A + B \rightarrow$ کے لیے شرح کلیہ $r = k[A]^{1/2}[B]^2$ ہے۔تعامل کا آرڈر معلوم کیجیے۔

**4.4** سالمہ X کی Y میں تبدیلی سیکنڈ آرڈر حرکیات کے مطابق ہوتی ہے۔اگر X کے ارتکاز میں تین گنا اضافہ کر دیا جائے تو یہ Y کی تشکیل کی شرح کو کس طرح متاثر کرے گا۔

## 4.3 تکملی شرح مساوات (Integrated Rate Equations)

ہم نے پہلے ہی نوٹ کیا ہے کہ شرح کا ارتکاز پر انحصار تکملی شرح مساوات کہلاتی ہے۔لمحاتی شرح کا تعین ہمیشہ ہی آسان نہیں ہوتا کیونکہ اس کی قدر ارتکاز اور وقت کے مابین کھینچے گئے خط انحنا کے نقطہ $t$ پر بنائے گئے خط مماس کے سلوپ کی پیمائش کرکے متعین کی جاتی ہے۔(شکل 4.1)۔

اس کے ذریعہ شرح کلیہ کا تعین مشکل ہوجاتا ہے۔لہٰذا تعامل کا آرڈر معلوم کرنا بھی مشکل ہوجاتا ہے۔اس مشکل سے نجات پانے کے لیے ہم تفرقی شرح مساوات کا تکملہ کرسکتے ہیں۔اس مساوات سے ہمیں براہِ راست پیمائش کیے گئے تجرباتی اعداد و شمار یعنی مختلف اوقات میں ارتکاز اور شرح مستقلہ کے درمیان تعلق معلوم ہوجاتا ہے۔

مختلف آرڈر والے مختلف تعاملات کے لیے تکمیلی شرح مساوات علیحدہ علیحدہ ہوتی ہیں۔ یہاں ہم صرف صفر اور فرسٹ آرڈر کیمیائی تعاملات کے لیے ہی ان مساوات کا تعین کریں گے۔

### 4.3.1 صفر آرڈر تعاملات (Zero Order Reactions)

صفر آرڈر تعامل کا مطلب ہے کہ شرح تعامل متعاملوں کے ارتکاز کی صفر قوت کے متناسب ہے۔مندرجہ ذیل تعامل پر غور کیجیے۔

$$R \rightarrow P$$

$$\text{شرح} = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]^0$$

کسی مقدار پر صفر قوت کی قدر اکائی ہوتی ہے۔

$$\text{شرح} = -\frac{d[R]}{dt} = k \times 1$$

$$d[R] = -k\,dt$$

دونوں جانب تکملہ لینے پر

$$[R] = -k\,t + I \quad (4.5)$$

جہاں I، تکملی مستقلہ ہے۔

$t = 0$ پر متعامل R کا ارتکاز $= [R]_0$، جہاں $[R]_0$ متعامل کا ابتدائی ارتکاز ہے۔

مساوات (4.5) میں $[R]_0$ کی قدر رکھنے پر

$$[R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$[R]_0 = I$$

مساوات (4.5) میں I کی قدر رکھنے پر

$$[R] = -kt + [R]_0 \quad (4.6)$$

مساوات (4.6) کا موازنہ خط مستقیم کی مساوات $y = mx + c$ سے کرنے پر اگر ہم [R] اور $t$ کے درمیان گراف کھینچیں تو ایک خط مستقیم حاصل ہوتا ہے۔ (شکل 4.3)۔ اس خط کا سلوپ $= -k$ اور خط قاطع (intercept) $[R]_0$ کے مساوی ہے۔ مساوی (4.6) کو مزید حل کرنے پر ہمیں شرح مستقلہ K مندرجہ ذیل شکل میں حاصل ہوتا ہے۔

**شکل 4.3:** صفر آرڈر تعامل کے لیے ارتکاز اور وقت کے مابین کھینچے گئے گراف میں تنوع

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \quad (4.7)$$

صفر آرڈر تعاملات عام طور سے نہیں ہوتے لیکن یہ مخصوص حالات میں واقع ہوتے ہیں۔ انتزائم کیٹلائز تعاملات اور وہ تعاملات جو دھاتی سطحوں پر ہوتے ہیں صفر آرڈر تعاملات کی کچھ مثالیں ہیں۔ گرم پلیٹنم سطح پر امونیا گیس کی تحلیل اونچے دباؤ پر صفر آرڈر تعامل ہے۔

$$2NH_3(g) \xrightarrow[\text{Pt catalyst}]{1130K} N_2(g) + 3H_2(g)$$

$$\text{شرح} = k[NH_3]^0 = k$$

اس تعامل میں پلیٹنم دھات وسیط کا کام کرتی ہے۔ اونچے دباؤ پر دھاتی سطح گیس کے سالمات سے سیر ہوجاتی ہے۔ لہٰذا تعامل کے حالات میں مزید تبدیلی کی وجہ سے وسیط کی سطح پر امونیا کی مقدار میں تبدیلی نہیں آتی لہٰذا تعامل کی شرح اس کے ارتکاز سے مبرا ہوجاتی ہے۔ گولڈ کی سطح پر HI کی حرارتی تحلیل صفر آرڈر تعامل کی ایک اور مثال ہے۔

اس گروپ کے تعاملات میں شرح تعامل متعامل R کے ارتکاز کی قوت نما کے متناسب ہوتا ہے۔ مثلاً

## 4.3.2 فرسٹ آرڈر تعاملات (First Order Reaction)

$$R \rightarrow P$$

$$\text{شرح} = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]$$

یا
$$\frac{d[R]}{[R]} = -kdt$$

اس مساوات کا تکملہ کرنے پر ہمیں حاصل ہوتا ہے۔

$$[R] = -kt + I \quad (4.8)$$

دوبارہ، I تکملہ کا مستقلہ ہے اور اس کی قدر کا تعین بآسانی کیا جاسکتا ہے۔

جب $t = 0$، $R = [R]_0$ جہاں $[R]_0$ متعامل کا ابتدائی ارتکاز ہے۔

اس لیے، مساوات (4.8) کو مندرجہ ذیل طریقے سے لکھا جاسکتا ہے۔

$$[R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$[R]_0 = I$$

مساوات (4.8) میں I کی قدر رکھنے پر

$$\ln[R] = -kt + \ln[R]_0 \quad (4.9)$$

مساوات کو ازسرنو ترتیب دینے پر

$$\ln\frac{[R]}{[R]_0} = -kt$$

یا
$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{[R]_0}{[R]} \quad (4.10)$$

وقت $t_1$ پر مساوات (4.8) سے

$$*\ln[R]_1 = -kt_1 + *\ln[R]_0 \quad (4.11)$$

وقت $t_2$ پر

$$\ln[R]_1 = -kt_2 + \ln[R]_0 \quad (4.12)$$

جہاں $[R]_1$ اور $[R]_2$ بالترتیب $t_1$ اور $t_2$ وقفوں پر متعاملوں کے ارتکاز ہیں۔

(4.11) میں (4.12) کو گھٹانے پر

$$\ln[R]_1 - \ln[R]_2 = -kt_1 - (-kt_2)$$

$$\ln\frac{[R]_1}{[R]_2} = k(t_2 - t_1)$$

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)}\ln\frac{[R]_1}{[R]_2} \quad (4.13)$$

مساوات (4.9) کو مندرجہ ذیل طریقے سے بھی لکھا جاسکتا ہے۔

$$\ln\frac{[R]}{[R]_0} = -kt$$

دونوں جانب کا antilog لینے پر

$$[R] = [R]_0 e^{-kt} \tag{4.14}$$

مساوات (4.9) کا $y = mx + c$ سے موازنہ کرنے پر، اگر ہم In[R] اور $t$ کے مابین گراف بناتے ہیں۔ (شکل 4.4) تو ہمیں ایک خط مستقیم حاصل ہوتا ہے جس کا سلوپ $= -k$ اور خط قاطع $\ln[R]_0$ ہے۔

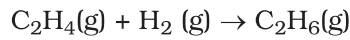
فرسٹ آرڈر شرح تعامل (4.10) مندرجہ ذیل شکل میں بھی لکھی جا سکتی ہے۔

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]} \tag{4.15}$$

$$\log\frac{[R]_0}{[R]} = \frac{kt}{2.303}$$

اگر ہم $\log[R]_0/[R]$ اور $t$ کے درمیان گراف بناتے ہیں (شکل 4.5) تو سلوپ $= k/2.303$ ہے

ایتھین کا ہائڈروجینیشن فرسٹ آرڈر تعامل کی ایک مثال ہے۔

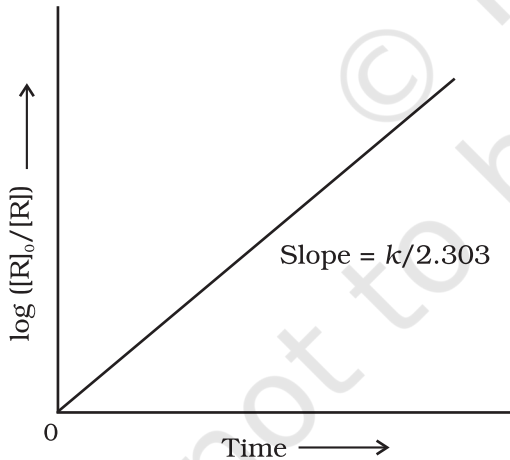
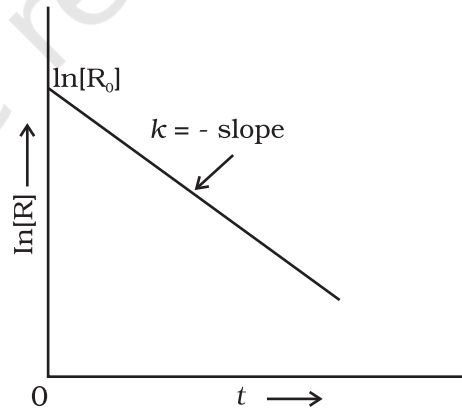
$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

شرح $= k[C_2H_4]$

غیر مستحکم نیوکلیس کے تمام قدرتی اور مصنوعی تابکار decay فرسٹ آرڈر حرکیات کے ذریعہ عمل پذیر ہوتے ہیں۔

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{222}_{86}Rn$$

شرح $= k[Ra]$

$N_2O_5$ اور $N_2O$ کی تحلیل فرسٹ آرڈر تعاملات کی کچھ اور مثالیں ہیں۔

شکل 4.4 : فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے In[R] اور t کا پلاٹ

شکل 4.5 : فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے $\log[R]_0/[R]$ اور وقت کے درمیان گراف

* In اور log کے لیے ضمیمہ IV ملاحظہ کیجیے

**مثال 4.5**

318K پر مندرجہ ذیل فرسٹ آرڈر تعامل میں $N_2O_5$ کا ابتدائی ارتکاز $1.24 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1}$ 60 کے بعد $N_2O_5$ کا $N_2O_5(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) + 1/2O_2\,(g)$ ارتکاز $0.20 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1}$ پر تعامل کا مستقلہ معلوم کیجیے۔

**حل**

فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے

$$\log\frac{[R]_1}{[R]_2} = \frac{k(t_2 - t_1)}{2.303}$$

$$k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)}\log\frac{[R]_1}{[R]_2}$$

$$= \frac{2.303}{(60\,\text{min} - 0\,\text{min})}\log\frac{1.24\times10^{-2}\,\text{mol}\,L^{-1}}{0.20\times10^{-2}\,\text{mol}\,L^{-1}} =$$

$$= \frac{2.303}{60}\log 6.2\,\text{min}^{-1}$$

$$k = 0.0304\,\text{min}^{-1}$$

آیئے عجیب وغریب فرسٹ آرڈر گیس فیز تعامل پر غور کرتے ہیں۔

$$A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$$

مان لیجیے کہ A کا ابتدائی ارتکاز $p_1$ اور وقت $t$ پر کل دباؤ $p_t$ ہے۔ اس قسم کے تعامل کے لیے تکملی شرح مساوات مندرجہ ذیل طریقے سے اخذ کی جاسکتی ہے۔

کل دباؤ $p_t = p_A + p_B + p_C$ (دباؤ اکائیاں)

$p_A$، $p_B$ اور $p_C$ بالترتیب A، B اور C کے جزوی دباؤ ہیں۔

اگر وقت $t$ پر A کے دباؤ میں کمی X atm ہے نیز B اور C میں سے ہر ایک کا ایک مول تشکیل پاتا ہے تو B اور C کے دباؤ میں اضافہ بھی X atm ہوگا۔

| | A(g) | → | B(g) | + | C(g) |
|---|---|---|---|---|---|
| At $t = 0$ | $p_i$ atm | | 0 atm | | 0 atm |
| At time $t$ | $(p_i - x)$ atm | | x atm | | x atm |

جہاں (p) $t=O$ پر ابتدائی

$$p_t = (p_1 - x) + x + x = p_1 + x$$

$$x = (p_t - p_1)$$

$$p_A = p_1 - x = p_1 - (p_t - p_1)$$ جہاں

$$= 2p_1 - p_t$$

$$k = \left(\frac{2.303}{t}\right)\left(\log\frac{p_i}{p_A}\right)$$

$$= \frac{2.303}{t} \log \frac{p_i}{(2p_i - p_t)}$$

**مثال 4.6**

مستقل حجم پر $N_2O_5(g)$ کے فرسٹ آرڈر حرارتی تحلیل کے دوران حاصل ہونے والے اعداد وشمار مندرجہ ذیل ہیں۔

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$$

| نمبرشمار | وقت/S | کل دباؤ/(atm) |
|---|---|---|
| 1 | 0 | 0.5 |
| 2 | 100 | 0.512 |

شرح مستقلہ کی تحسیب کیجیے۔

**حل**

مان لیجیے کہ $N_2O_5(g)$ کے دباؤ میں تخفیف 2 × atm ہے۔ کیونکہ $N_2O_5$ کے دو مول تحلیل ہوکر $N_2O_5(g)$ کے دو مول اور $O_2(g)$ کا ایک مول بناتے ہیں تو $N_2O_5(g)$ کے دباؤ میں 2 × atm کا اضافہ ہوتا ہے اور $O_2(g)$ کے دباؤ میں X atm کا اضافہ ہوتا ہے۔

| | $2N_2O_5(g)$ | $\rightarrow$ | $2N_2O_4(g)$ | + | $O_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Start $t = 0$ | 0.5 atm | | 0 atm | | 0 atm |
| At time t | (0.5 – 2x) atm | | 2x atm | | x atm |

$p_t = p_{N_2O_5} + p_{N_2O_4} + p_{O_2}$

$= (0.5 - 2x) + 2x + x = 0.5 + x$

$x = p_t - 0.5$

$p_{N_2O_5} = 0.5 - 2x$

$= 0.5 - 2 (p_t - 0.5) = 1.5 - 2p_t$

At $t = 100$ s; $p_t = 0.512$ atm

$= 1.5 - 2 \times 0.512 = 0.476$ atm

Using equation (4.16)

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{p_i}{p_A} = \frac{2.303}{100\,s} \log \frac{0.5\,atm}{0.476\,atm}$$

$$= \frac{2.303}{100\,s} \times 0.0216 = 4.98 \times 10^{-4}\,s^{-1}$$

### 4.3.3 تعامل کی نصف عمر (Half-Life of a Reaction)

کسی تعامل کی نصف عمر وہ وقفہ ہے جس میں کسی متعامل کا ارتکاز اس کے ابتدائی ارتکاز کا نصف رہ جاتا ہے۔ اسے $t_{1/2}$ سے ظاہر کرتے ہیں۔

صفر آرڈر تعامل کے لیے شرح مستقلہ مساوات 4.7 کے مطابق دیا جاتا ہے۔

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t}$$

$$\text{At } t = t_{1/2}, \quad [R] = \frac{1}{2}[R]_0$$

$t_{1/2}$ پر شرح مستقلہ مندرجہ ذیل ہوجاتا ہے۔





2019-20

$$k = \frac{[R]_0 - 1/2[R]_0}{t_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2k}$$

یہ واضح ہے کہ صفر آرڈر تعامل کے لیے $t_{1/2}$ متعاملوں کے ابتدائی ارتکاز کے سیدھے تناسب میں اور شرح مستقلہ کے معکوس تناسب میں ہوتا ہے۔

فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے

$$[R]_n = [R]_0 - 0.999[R]_0$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]} \quad (4.15)$$

$$\text{at } t_{1/2} [R] = \frac{[R]_0}{2} \quad (4.16)$$

لہٰذا مندرجہ بالا تعامل ہو جاتا ہے

$$k = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{[R]_0}{[R]/2}$$

یا $t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \log 2$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \times 0.301$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

یہ دیکھا جاسکتا ہے کہ فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے نصف عمر مستقل دیتی ہے یعنی یہ تعامل میں حصہ لینے والی اسپیشیز کے ابتدائی ارتکاز سے مبرا ہوتا ہے۔ فرسٹ آرڈر مساوات کے لیے نصف عمر کی تحسیب شرح مستقلہ سے بآسانی کی جاسکتی ہے۔

صفر آرڈر تعامل کے لیے $t_{1/2} \propto [R]_0$ ہے۔ فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے $t_{1/2}$ کا انحصار $[R]_0$ پر نہیں ہے۔

**مثال 4.7** ایک فرسٹ آرڈر تعامل کا شرح مستقلہ $k = 5.5 \times 10^{-14}\ s^{-1}$ ہے۔ تعامل کی نصف عمر معلوم کیجیے۔

**حل** فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے نصف عمر مندرجہ ذیل ہے۔

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{5.5 \times 10^{-14} S^{1}} = 1.26 \times 10^{13} S$$

**مثال 4.8** دکھائیے کہ فرسٹ آرڈر تعامل میں 99.9% کی تکمیل کے لیے مطلوبہ وقت تعامل نصف عمر ($t_{1/2}$) کا 10 گنا ہے۔

**حل** جب تعامل 99.9% مکمل ہو جاتا ہے،

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]}$$

$$= \frac{2.303}{t}\log 10^3 = \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]_0 - 0.999[R]_0}$$

t= 6.909/k

تعامل کی نصف عمر کے لیے

t1/2 = 0.693/k

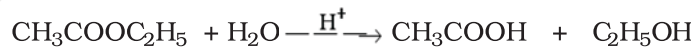
$$\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{6.909}{k} \times \frac{k}{0.693} = 10$$

صفر اور فرسٹ آرڈر تعاملات کے لیے تکمیلی کلیہ کی ریاضیاتی خصوصیات کا خلاصہ جدول 4.4 میں دیا گیا ہے۔

جدول **4.4** صفر اور فرسٹ آرڈر تعاملات کے لیے تکمیلی شرح کلیہ

| *k* کی اکائیاں | نصف عمر | مستقیم خط پلاٹ | تفرقی شرح کلیہ | **Differential** | تعامل کی قسم | آرڈر |
|---|---|---|---|---|---|---|
| conc time$^{-1}$ or mol $L^{-1}s^{-1}$ | $[R]_0/2k$ | [R] vs *t* | kt = $[R]_0$-[R] | d[R]/d*t* = -*k* | R → P | 0 |
| time$^{-1}$ or $s^{-1}$ | ln 2/k | ln[R] vs t | [R] = $[R]_0e^{-kt}$ or kt = ln{[R]0/[R]} | d[R]/dt = -*k*[R] | R → P | 1 |

بعض اوقات تعامل کا آرڈر حالات کی وجہ سے تبدیل ہو جاتا ہے۔ایسے کئی تعاملات ہیں جو فرسٹ آرڈر شرح اصول کی پابند ہیں اگر چہ حقیقت میں وہ اعلیٰ سطح کے تعاملات ہوتے ہیں۔ایتھائل ایسی ٹیٹ کا ہائڈرولس جو ایتھائل ایسی ٹیٹ اور پانی کے مابین ہونے والا ایک کیمیائی تعامل ہے۔دراصل سیکنڈ آرڈر تعامل ہے جو ایتھائل ایسی ٹیٹ اور پانی دونوں کے تعامل کی شرح پر اثر انداز ہوتا ہے۔لیکن ہائڈرولسس کے لیے پانی بہت زیادہ مقدار میں استعمال ہوتا ہے جس کی وجہ سے تعامل میں پانی کی ارتکاز پر بہت کم اثر پڑتا ہے۔اس لیے تعامل کی شرح پر محض ایتھائل ایسی ٹیٹ کے ارتکاز میں تبدیلی کا اثر پڑتا ہے مثال کے لیے 10ml پانی کے ذریعے 0.01mol ایتھائل ایسی ٹیٹ کے ہائڈرولسس کے دوران شروع میں (t = 0) اور تعامل کے مکمل ہونے پر (t) موجود متعدد تعاملات اور حاصل مقدار ذیل میں دی گئی ہیں:

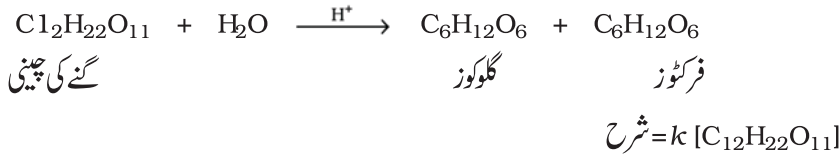
$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

| | $CH_3COOC_2H_5$ | $H_2O$ | $CH_3COOH$ | $C_2H_5OH$ |
|---|---|---|---|---|
| t=0 | 0.01 mol | 10 mol | 0 mol | 0 mol |
| t | 0 mol | 9.9 mol | 0.01 mol | 0.01 mol |

تعامل کے دوران پانی کے ارتکاز میں بہت زیادہ تبدیلی نہیں آتی۔ اس لیے شرح مساوات میں رکن $[H_2O]$ کو مستقلہ کے طور پر لیا جاتا ہے۔ اس طرح مساوات ہوجاتی ہے تعامل فرسٹ آرڈر تعامل کے جیسا طرز عمل ظاہر کرتا ہے۔ اس قسم کے تعاملات کا **ذب فرسٹ آرڈر تعاملات** کہلاتے ہیں۔

گنے کی چینی کا inversion کا ذب فرسٹ آرڈر تعامل کی ایک اور مثال ہے۔

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

گنے کی چینی　　　　گلوکوز　　　　فرکٹوز

$$\text{شرح} = k\,[C_{12}H_{22}O_{11}]$$

### متن پر مبنی سوالات

**4.5** ایک فرسٹ آرڈر تعامل کا شرح مستقلہ $1.15\times10^{-3}\,s^{-1}$ ہے۔ اس تعامل کے 5g کی 3g میں تحویل ہونے میں کتنا وقت لگے گا؟

**4.6** $SO_2Cl_2$ 60 منٹ میں تحلیل ہوکر اپنی اصل مقدار کا نصف رہ جاتا ہے۔ اگر تحلیل کا عمل ایک فرسٹ آرڈر تعامل ہے تو تعامل کا شرح مستقلہ معلوم کیجیے۔

## 4.4 شرح تعامل کا درجۂ حرارت پر انحصار (Tempreture Dependece of the Rate of a Reaction)

زیادہ تر تعاملات درجۂ حرارت میں اضافہ ہونے پر تیزی پکڑ لیتے ہیں۔ مثال کے طور پر $N_2O_5$ کی تحلیل میں، ابتدائی مقدار سے نصف مقدار کی تحلیل 50°C پر 12 منٹ ہیں، 25°C پر 5 گھنٹے میں اور 0°C پر 10 دن میں ہوتی ہے۔ آپ یہ بھی جانتے ہیں کہ پوٹاشیم پرمینگنیٹ $(KMnO_4)$ اور آکزیلک ایسڈ $(H_2C_2O_4)$ کے آمیزے میں، پوٹاشیم پرمینگنیٹ کے رنگ اڑنے کا عمل زیادہ درجۂ حرارت پر کم درجۂ حرارت کے مقابلے میں تیزی سے ہوتا ہے۔

یہ بھی دیکھا گیا ہے کہ کسی کیمیائی تعامل میں درجۂ حرارت میں 10° کا اضافہ اس کے شرح مستقلہ کو تقریباً دو گنا کردیتا ہے۔

شرح تعامل کے درجۂ حرارت پر انحصار کی تشریح آرہینیس مساوات (4.18) کی مدد سے بالکل صحیح کی جاسکتی ہے۔ اسے سب سے پہلے ڈچ کیمیا داں جے ایچ وانٹ ہاف نے تجویز کیا تھا مگر سویڈن کے کیمیا داں آرہینیس نے اس کا طبعی جواز اور توضیح پیش کی۔

$$k = A\,e^{-E_a/RT} \qquad (4.18)$$

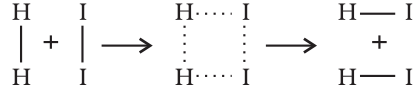
یہاں A آرہینیس فیکٹر یا فریکوئنسی فیکٹر ہے۔ اسے پیش قوت نما فیکٹر (pre-exponential factor) بھی کہتے ہیں۔ یہ کسی مخصوص تعامل کے لیے مستقل ہوتا ہے۔ R گیس مستقلہ ہے اور $E_a$ ایکٹیویشن توانائی ہے جس کی پیائش جول فی مول $(J\ mol^{-1})$ میں ہے۔

اسے مندرجہ ذیل سادہ تعامل کی مدد سے واضح طور پر سمجھا جاسکتا ہے۔

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$$

آرہینس کے مطابق یہ تعامل صرف اسی وقت ہوسکتا ہے جب ایک سالمہ ہائڈروجن کا، ایک سالمہ آیوڈین کا متصادم ہوکر غیر متوازن انٹرمیڈیٹ بتاتے ہیں۔ (شکل 4.6) یہ انٹرمیڈیٹ بہت معمولی وقفہ کے لیے ہی باقی رہتا ہے اور ٹوٹ کر ہائڈروجن آیوڈائڈ کے دو سالمات بناتا ہے۔

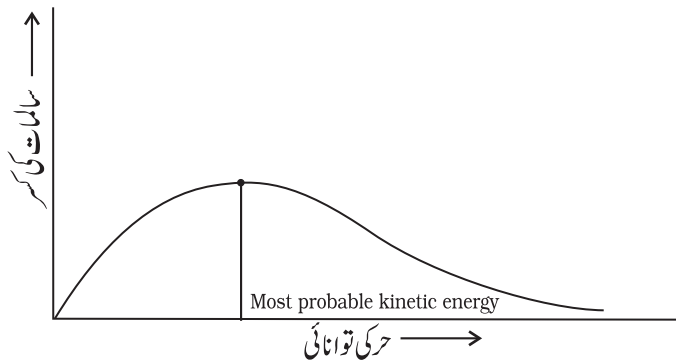
اس انٹرمیڈیٹ جسے ایکٹیوٹیڈ کمپلیکس (C) کہتے ہیں، کی تشکیل کے لیے درکار توانائی ایکٹیویشن توانائی ($E_a$) کہلاتی ہے۔ بالقوۃ توانائی اور تعامل کوآرڈینیٹ کے مابین کھینچے گئے گراف سے مشکل 4.7 حاصل ہوتی ہے۔ تعامل کوآرڈینیٹ متعاملوں کی ماحصلات میں تبدیلی کے دوران توانائی کی تبدیلی کا خاکہ پیش کرتا ہے۔

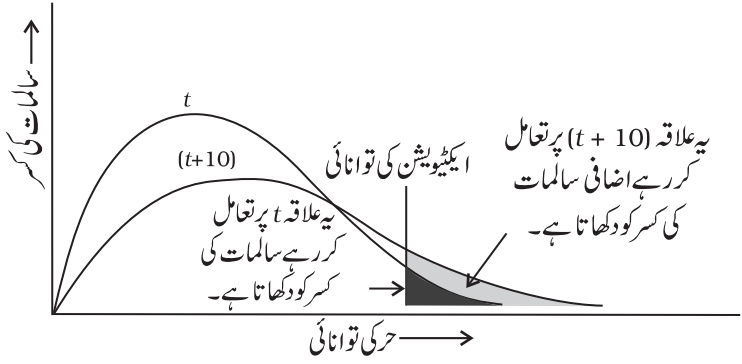
$$\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} I \\ | \\ I \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H \cdots I \\ \vdots \quad \vdots \\ H \cdots I \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} H - I \\ + \\ H - I \end{matrix}$$

**شکل 4.6 :** انٹرمیڈیئٹ کے ذریعہ HI کی تشکیل

جب کمپلیکس تحلیل ہوکر ماحصلات کی تشکیل کرتا ہے تو کچھ توانائی خارج ہوتی ہے۔ لہٰذا تعامل کی حتمی حرارت متعامل اور ماحصلات کی نوعیت پر منحصر ہوتی ہے۔

تعامل میں حصہ لینے والی اسپیشیز کے سبھی سالمات کی حرکی توانائی یکساں نہیں ہوتی۔ کیونکہ کسی ایک سالمہ کے طرز عمل کی پیشین گوئی بہت زیادہ درستگی صحت کے ساتھ کرنا ایک مشکل امر ہے لہٰذا لڈوگ بولٹز مین اور جیمس کلارک ❍ ویل نے سالمات کی کثیر تعداد کے طرز عمل کی پیشین گوئی کرنے کے لیے شماریات کا استعمال کیا۔ ان کے مطابق حرکی توانائی کی تقسیم کو دی گئی حرکی توانائی والے سالمات کی کسر ($N_E/N_T$) اور حرکی توانائی (E) کے مابین گراف کھینچ کر بیان کیا جاسکتا ہے۔ (شکل 4.8)۔ یہاں $N_E$، حرکی توانائی E والے سالمات کی تعداد ہے اور $N_T$ سالمات کی کل تعداد ہے۔

**شکل 4.7 :** بالقوۃ توانائی اور تعامل کو آرڈینیٹ کے درمیان گراف کو ظاہر کرنے والا ڈائیگرام

گراف کی چوٹی اغلب ترین (most probabble) حرکی توانائی یعنی سالمات کی اعظم کسر کی حرکی توانائی کے نظیری ہوتا ہے۔ اس توانائی سے کم یا زیادہ توانائی والے سالمات کی تعداد کم ہوتی ہے۔ جب درجۂ

**شکل 4.8 :** گیسی سالمات میں توانائیوں کو ظاہر کرنے والا تقسیمی انحنا

حرارت میں اضافہ ہوتا ہے تو مخنی کی چوٹی زیادہ توانائی کی طرف کھسک جاتی ہے (شکل 4.9) اور مخنی چوڑا ہو جاتا ہے یعنی دائیں طرف اس طرح پھیل جاتا ہے تاکہ زیادہ توانائی والے سالمات کا تناسب زیادہ رہے۔ مخنی کے تحت آنے والا رقبہ مستقل ہونا چاہئے کیونکہ ہر وقت کل احتمال ایک ہونا چاہیے۔ ہم Ea کی نشاندہی فیکس ویل بولٹز مین تقسیم مخنی پر کر سکتے ہیں۔

شکل **4.9** : شرح تعامل کے درجہ حرارت پر انحصار کو ظاہر کرنے والا انحنا

کسی شے کے درجۂ حرارت میں اضافہ ان سالمات کی کسر میں اضافہ کر دیتا ہے جو $E_a$ سے زیادہ توانائی کے ساتھ ٹکراتے ہیں۔ ڈائیگرام سے یہ واضح ہے کہ (t+10) پر مخنی میں ایکٹیویشن توانائی سے زیادہ یا اس کے مساوی توانائی والے سالمات کی کسر کے ذریعہ دکھایا گیا رقبہ ہو جاتا ہے، نتیجتاً شرح تعامل دوگنا ہو جاتا ہے۔

آرہینس مساوات (4.18) میں فیکٹر $k = Ae^{-Ea/RT}$ سے زیادہ حرکی توانائی والے سالمات کی کسر کے نظیری ہوتا ہے۔ مساوات (4.18) کے دونوں جانب لوگارتم لینے پر۔

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \qquad (4.19)$$

اسی طرح آرہینس مساوات (4.18) سے یہ پایا گیا ہے کہ درجۂ حرارت میں اضافہ ایکٹیویشن توانائی میں کمی شرح تعامل میں اضافہ کا سبب ہوگی اور شرح مستقلہ میں قوت نمائی اضافہ ہوگا۔

شکل 4.10 میں $\text{Slope} = -\frac{E_a}{R}$ اور خط قاطع = InA ہے۔ لہٰذا ان قدروں کا استعمال کر کے ہم $Ea$ اور A کی تحسیب کر سکتے ہیں۔

درجہ حرارت $T_1$ پر، مساوات (4.19) مندرجہ ذیل ہے۔

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \qquad (4.20)$$

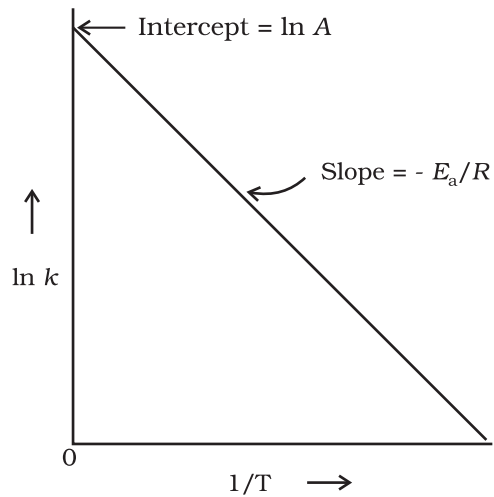
درجۂ حرارت $T_2$ پر مساوات (4.19) مندرجہ ذیل ہے۔

$$\ln K_2 = -\frac{Ea}{RT_2} + \ln A \qquad (4.21)$$

(کیونکہ A کسی دیے ہوئے تامل کے لیے ایک مستقلہ ہے)

$k_1$ اور $k_2$ بالترتیب درجۂ حرارت $T_1$ اور $k_2$ پر شرح مستقلے ہیں۔ (4.20)

مساوات (4.21) میں سے کو گھٹانے پر

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}$$

شکل **4.10**: In k اور 1/T کے درمیان پلاٹ

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (4.22)$$

$$\log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right]$$

**مثال 4.9**

500 k اور 700 k پر تعامل کے شرح مستقلے بالترتیب $0.02s^{-1}$ اور $0.07s^{-1}$ ہیں۔ Ea اور A کی قدریں معلوم کیجیے۔

**حل**

$$\log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right]$$

$$\log\frac{0.07}{0.02} = \left(\frac{E_a}{2.303 \times 8.314\,JK^{-1}mol^{-1}}\right)\left[\frac{700-500}{700\times500}\right]$$

$0.544 \quad = E_a \quad 5.714 \quad 10^4/19.15$

$E_a = 0.544 \quad 19.15/5.714 \quad 10^4 = 18230.8$ J

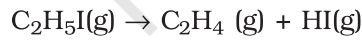
کیونکہ $k= Ae^{-Ea/RT}$

$0.02= Ae^{-18230.8/8.314 \quad 500}$

$A = 0.02/0.012 = 1.61$

**مثال 4.10**

600K پر ایتھائل آیوڈائڈ کی تحلیل کے لیے فرسٹ آرڈر شرح مستقلہ $1.60 \quad 10^{-5}\ s^{-1}$ ہے جس کی مساوات ذیل میں دی گئی ہے۔

$$C_2H_5I(g) \rightarrow C_2H_4\ (g) + HI(g)$$

اس کی ایکٹیویشن توانائی $209\ kJ\ mol^{-1}$ ہے۔ 700 k پر تعامل کا شرح مستقلہ معلوم کیجیے۔

**حل**

ہم جانتے ہیں کہ

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log k_2 \quad \log k_1 + \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

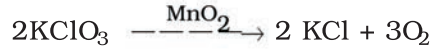
$$= \log(1.60\times10^{-5}) + \frac{209000\,J\,mol\,L^{-1}}{2.303\times8.314\,J\,mol\,L^{-1}K^{-1}}\left[\frac{1}{600\,K} - \frac{1}{700\,K}\right]$$

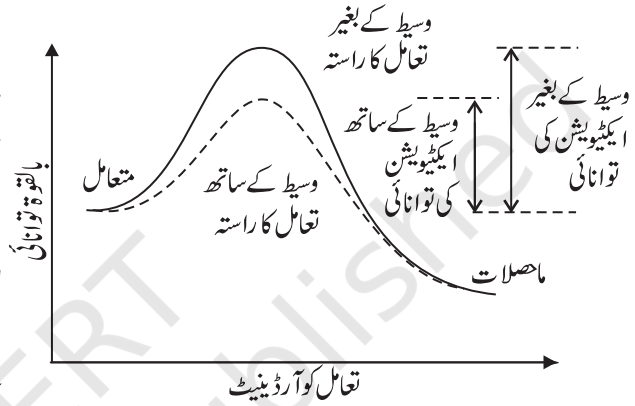
$\log k_2 \quad = -4.796 + 2.599 = -2.197$

$k_2 \quad = 6.36 \times 10^{-3} \quad s^{-1}$

## 4.4.1 وسیط کا اثر (Effect of Catalyst)

وسیط وہ شے ہے جو اپنے اندر کسی قسم کی مستقل کیمیائی تبدیلی کے بغیر تعامل کو تبدیل کر دیتی ہے۔ مثال کے طور پر $M_nO_2$ مندرجہ ذیل تعامل کو کٹیلائز کر کے اس کی شرح کو قابل لحاظ حد تک بڑھا دیتا ہے۔

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2\ KCl + 3O_2$$

وسیط کے عمل کی تشریح انٹرمیڈیٹ کمپلیکس تھیوری کی بنیاد پر کی جاسکتی ہے اس کے نظریے کے مطابق ایک وسیط کیمیائی تعامل میں حصہ لے کر متعاملوں کے ساتھ عارضی بانڈ بناتا ہے جس کے نتیجے میں انٹرمیڈیٹ کمپلیکس بنتا ہے۔ اس کا عبوری وجود ہوتا ہے اور یہ تحلیل ہوکر ماحصلات اور وسیط کی تشکیل کرتا ہے۔

یہ مانا جاتا ہے کہ وسیط متعامل اور ماحصلات کے درمیان یکٹیویشن توانائی کو کم کر کے نتیجتاً بالقوۃ توانائی بیریئر کو کم کر کے ایک متبادل راستہ یا تعامل میکانزم فراہم کرتا ہے جیسا کہ شکل 4.11 میں دکھایا گیا ہے۔

شکل **4.11** : ایکٹیویشن توانائی پر وسیط کا اثر

آرہینس مساوات (4.18) سے یہ بات بالکل واضح ہے کہ ایکٹیویشن توانائی جتنی کم ہوگی تعامل کی شرح اتنی ہی زیادہ ہوگی۔

کسی وسیط کی بہت کم مقدار اور متعاملوں کی بہت زیادہ مقدار کو کٹیلائز کرسکتی ہے۔ وسیط تعامل کی گیبس توانائی، ΔG میں تبدیلی نہیں لاتا۔ یہ خودبخود ہونے والے تعاملات کو کٹیلائز کرتا ہے مگر خودبخود نہ ہونے والے تعاملات کو کٹیلائز نہیں کرتا۔ یہ بھی دیکھا گیا ہے کہ وسیط تعامل کے توازن مستقلہ میں تبدیلی نہیں لاتا بلکہ تیزی کے ساتھ توازن قائم کرنے میں مدد کرتا ہے یعنی یہ آگے کی سمت (forward) اور پیچھے کی سمت (backward) دونوں تعاملات کو یکساں حد تک کیٹلائز کرتا ہے تاکہ توازن کی حالت یکساں رہے لیکن جلد قائم ہوجائے۔

## 4.5 کیمیائی تعاملات کا نظریہ تصادم (Collision Theory of Chemical Reactions)

حالانکہ آرہینس مساوات کا نفاذ حالات کی ایک وسیع رینج پر ہوتا ہے مگر نظریہ تصادم جسے Max tautz اور ولیم لیوئس نے 18-1916 میں تجویز کیا تھا، تعاملات کے توانائی اور میکانزم سے وابستہ پہلوؤں پر زیادہ روشنی ڈالتا ہے۔ یہ گیسوں کے حرکی نظریہ پر مبنی ہے۔ اس نظریہ کے مطابق، تعاملات کے سالمات سخت کرہ تصور کیے جاتے ہیں اور تعامل کا ہونا سالمات کے آپسی تصادم سمجھا جاتا ہے۔ تعامل آمیزہ کے فی اکائی حجم میں فی سیکنڈ تصادم کی مقدار تصادم سالمات (Z) کہلاتی ہے۔ دوسرا عوامل جو کہ کیمیائی تعاملات کی شرح کو متاثر کرتا ہے وہ ایکٹیویشن توانائی ہے (جیسا کہ ہم پہلے ہی مطالعہ کر چکے ہیں) ایک دو سالماتی ابتدائی تعامل کے لیے

$$A + B \rightarrow \text{ماحصلات}$$

شرح تعامل کو مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جا سکتا ہے۔

$$\text{شرح} = Z_{AB}e^{-E_a/RT} \quad (4.23)$$

جہاں $Z_{AB}$ تعامل A اور B کی تصادم سرعت کو ظاہر کرتا ہے اور $e^{-Ea/RT}$ ان سالمات کی کسر کو ظاہر کرتا ہے جن کی توانائیاں Ea کے مساوی نہیں یا زیادہ ہیں۔ مساوات (4.23) کا موازنہ آرہینیس مساوات سے کرنے پر ہم کہہ سکتے ہیں کہ A کا تعلق تصادم سرعت سے ہے۔

مساوات (4.23) ایٹمی اسپیشیز یا سادہ سالمات پر مشتمل تعاملات کے شرح مستقلوں کی قدر کی بالکل صحیح پیشین گوئی کرتی ہے مگر کمپلیکس سالمات کے معاملے میں انحرات کا مشاہدہ کیا گیا ہے وجہ یہ ہوسکتی ہے کہ تمام تصادم ماحصلات کی تشکیل کا سبب نہیں ہوتے۔ وہ تصادم جن میں سالمات مناسب حرکی توانائی (جسے دہلیز توانائی کہتے ہیں) اور مناسب تشریق کے ساتھ ٹکراتے ہیں تا کہ متعامل اسپیشیز کے درمیان بانڈ ٹوٹنے کو آسان بنا سکیں اور ماحصلات بننے کے لیے نئے بانڈ تشکیل دے سکیں مؤثر تصادم (effective collisions) کہلاتے ہیں۔

مثال کے طور پر بروموایتھین سے میتھانل کی تشکیل متعامل سالمات کی تشریق پر منحصر ہوتی ہے جیسا کہ شکل 4.12 میں دکھایا گیا ہے۔ متعامل سالمات کی مناسب تشریق کے سبب بانڈ کی تشکیل ہوتی ہے جبکہ غیر مناسب تشریق کی وجہ سے وہ واپس آ جاتے ہیں اور کوئی ماحصل نہیں بنتا۔

$CH_3Br + \bar{O}H \longrightarrow CH_3OH + \bar{Br}$

بے قاعدہ تشریف

کوئی حاصل نہیں

با قاعدہ تشریف

انٹرمیڈیئیٹ

شکل **4.12**: بے قاعدہ اور باقاعدہ تشریق والے سالمات کو ظاہر کرنے والی ڈائیگرام

مؤثر تصادم کے لیے ذمہ دار ایک اور عوامل P جسے احتمال یا اسٹیرک فیکٹر کہتے ہیں، متعارف کیا گیا ہے۔ یہ اس حقیقت کو ظاہر کرتا ہے کہ تصادم میں سالمات کی تشریق مناسب ہونی چاہیے۔

$$\text{شرح} = PZ_{AB}e^{-E_a/RT}$$

اس طرح نظریہ تصادم میں ایکٹیویشن توانائی اور سالمات کی مناسب تشریق ایک ساتھ مؤثر تصادم اور اس وجہ سے شرح تعامل کے معیار کا تعین کرتے ہیں۔ نظریہ تصادم کی کئی خامیاں بھی ہیں کیونکہ اس میں ایٹم یا سالمات کو سخت کرہ تصور کیا جاتا ہے اور ان کے ساختی پہلو کو نظر انداز کر دیا جاتا ہے۔ آپ اس نظریہ کا تفصیلی مطالعہ اعلیٰ جماعتوں میں کریں گے۔

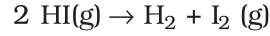
* تعامل کرنے والی اسپشیز کی + ایکٹیویشن توانائی = دہلیز توانائی

### متن پر مبنی سوالات

**4.7** شرح مستقلہ پر درجۂ حرارت کا کیا اثر ہوگا؟

**4.8** مطلق درجۂ حرارت میں 298K سے 10K کا اضافہ کیمیائی تعامل کی شرح کو دوگنا کردیتا ہے۔ Ea کی تحسیب کیجیے۔

**4.9** مندرجہ ذیل تعامل کے لیے 581K پر ایکٹیویشن توانائی $209.5\ kJmol^{-1}$ ہے۔

$$2\ HI(g) \rightarrow H_2 + I_2\ (g)$$

ان متعامل سالمات کی کسر معلوم کیجیے جن کی توانائی ایکٹیویشن توانائی کے مساوی یا اس سے زیادہ ہے۔

### خلاصہ

کیمیائی حرکیات کیمیائی تعاملات میں شرح تعامل، مختلف عوامل کا اثر، ایٹموں کی از سر نو ترتیب اور انٹرمیڈیٹ کی تشکیل کا مطالعہ ہے۔ تعامل کی شرح کا تعلق اکائی میں وقت متعاملوں کے ارتکاز میں کمی یا ماحصلات کے ارتکاز میں اضافہ سے ہے۔ اسے کسی مخصوص لمحہ میں لحاتی شرح کے طور پر اور طویل وقفہ اوقات میں اوسط شرح کے طور پر ظاہر کیا جاسکتا ہے۔ درجۂ حرارت، متعاملوں کا ارتکاز، وسیط جیسے متعدد عوامل تعامل کی شرح کو متاثر کرتے ہیں۔ تعامل کی شرح کا ریاضیاتی اظہار شرح کلیہ کے ذریعہ دیا جاتا ہے۔ اس کا تعین تجرباتی طور پر کیا جاتا ہے اس کی پیشین گوئی نہیں کی جاسکتی۔ کسی متعامل کی مناسبت سے تعامل کا آرڈر اس کے ارتکاز کا قوت نما ہے جو کہ شرح کلیہ مساوات میں ظاہر ہوتا ہے۔ تعامل کا آرڈر مختلف متعاملوں کے لیے ارکان کے ارتکاز کی تمام قوتوں کا حاصل جمع ہوتا ہے۔ شرح مستقلہ، شرح کلیہ میں تناسبت فیکٹر ہوتا ہے۔ شرح مستقلہ اور تعامل کا آرڈر شرح کلیہ یا اس کے تکملی شرح مساوات کے ذریعہ متعین کیا جاسکتا ہے۔ سالمیت کی تعریف صرف ابتدائی تعامل کے لیے ہی بیان کی جاتی ہے۔ اس کی قدر 1 سے 3 تک محدود ہوتی ہے جبکہ آرڈر 0، 1، 2، 3 اور یہاں تک کہ کسر میں بھی ہوسکتا ہے۔ ایک ابتدائی تعامل کے لیے سالمیت اور آرڈر یکساں ہوتے ہیں۔

شرح مستقلہ کا درجۂ حرارت پر انحصار آرہینیس مساوات ($k = Ae^{-Ea/RT}$) کے ذریعہ بیان کیا جاتا ہے۔ Ea، ایکٹیویشن توانائی ہے اور اسے ایکٹیویٹڈ کمپلیکس اور متعامل سالمات کے درمیان توانائی کے فرق کے طور پر پیش کیا جاتا ہے، اور A (آرہینیس فیکٹر یا پیش قوت نما فیکٹر) تصادم سرعت ہے۔ مساوات سے صاف طور پر یہ بات واضح ہے کہ درجۂ حرارت میں اضافہ یا Ea میں کمی کی وجہ سے شرح تعامل میں اضافہ ہوتا ہے اور وسیط کی موجودگی تعامل کے لیے متبادل راستہ فراہم کرکے ایکٹیویشن توانائی کو کم کردیتی ہے۔ نظریہ تصادم کے مطابق ایک اور اسٹیرک فیکٹر P جو کہ متصادم ہونے والے سالمات کی تشریق پر منحصر ہوتا ہے، ایک اہم فیکٹر ہے اور مؤثر تصادم میں تعاون کرتا ہے، اس طرح آرینیس مساوات کی اصلاح شکل $k = PZ_{AB}e^{-E_a/RT}$ ہے۔

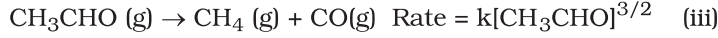
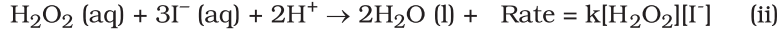
## مشق

**4.1** مندرجہ ذیل تعاملات کے لیے شرح عبارت کی مدد سے تعامل کا آرڈر اور شرح مستقلوں کے ابعاد متعین کیجیے۔

(i) $3NO(g) \rightarrow N_2O\ (g)$ Rate = $k[NO]^2$

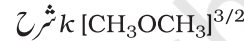
(ii) $H_2O_2\ (aq) + 3I^-\ (aq) + 2H^+ \rightarrow 2H_2O\ (l) +$ Rate = $k[H_2O_2][I^-]$

(iii) $CH_3CHO\ (g) \rightarrow CH_4\ (g) + CO(g)$ Rate = $k[CH_3CHO]^{3/2}$

(iv) $C_2H_5Cl\ (g) \rightarrow C_2H_2\ (g) + HCl\ (g)$ Rate = $k[C_2H_5Cl]$

**4.2** تعامل $2A + B \rightarrow A_2B$ کے لیے شرح $k[A][B]_2$ ہے جہاں $k$ کی قدر $2.0 \times 10^{-6}\ mol^{-2}\ L^2\ s^{-1}$ ہے۔ تعامل کی ابتدائی شرح معلوم کیجیے جب $[A] = 0.1\ mol\ L^{-1}$، $[B] = 0.2\ mol\ L^{-1}$ ہے۔ شرح تعامل کی تحسیب کیجیے جب $[A]$ کی قدر گھٹ کر $0.06\ mol\ L^{-1}$ رہ جائے۔

**4.3** پلیٹنم کی سطح پر $NH_3$ کی تحلیل صفر آرڈر تعامل ہے۔ $N_2$ اور $H_2$ کے بننے کی شرحیں کیا ہیں اگر $k = 2.5 \times 10^{-4}\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ ہے۔

**4.4** ڈائی متھائل ایتھر کی تحلیل کے نتیجے میں $CH_4$، $H_2$ اور CO بنتے ہیں اور شرح تعامل مندرجہ ذیل ہے۔ یعنی

شرح $k\ [CH_3OCH_3]^{3/2}$

تعامل کی شرح کسی بند برتن میں دباؤ کو بڑھا کر، شرح مساوات کو ڈائی میتھائل ایتھر کے جزوی دباؤ کے ارکان میں بھی دیا جاسکتا ہے۔

شرح= $k\left(p_{CH_3OCH_3}\right)^{3/2}$

اگر دباؤ کی پیمائش بار میں اور وقت کی پیمائش منٹ میں کی جائے تو شرح اور مستقلوں کی اکائیاں کیا ہوں گی؟

**4.5** ان عوامل کا تذکرہ کیجئے جو کیمیائی تعامل کی شرح کو متاثر کرتے ہیں۔

**4.6** ایک تعامل متعامل کی مناسبت سے سیکنڈ آرڈر کا ہے۔ تعامل کی شرح پر کیا اثر ہوگا اگر متعامل کی ارتکاز

(i) دوگنا کردیا جائے (ii) نصف رہ جائے

**4.7** تعامل کے شرح مستقلہ پر درجۂ حرارت کا کیا اثر ہوتا ہے؟ شرح مستقلہ پر اس اثر کو درجۂ حرارت کے مقداری اعتبار سے کس طرح ظاہر کیا جاسکتا ہے۔؟

**4.8** فرسٹ آرڈر تعامل میں مندرجہ ذیل نتائج اخذ کیے گئے۔

| t/s | 0 | 30 | 60 | 90 |
|---|---|---|---|---|
| A/mol $L^{-1}$ | 0.55 | 0.31 | 0.17 | 0.085 |

30 تا 60 سیکنڈ کے وقفہ میں تعامل کی اوسط شرح معلوم کیجیے۔

**4.9** ایک تعامل A میں فرسٹ آرڈر کا ہے اور B میں سیکنڈ آرڈر کا ہے۔

(i) تفرقی شرح مساوات لکھیے

(ii) B کے ارتکاز کو تین گنا کرنے پر شرح کس طرح متاثر ہوگی؟

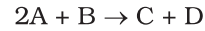
(iii) اگر A اور B دونوں کا ارتکاز دوگنا کردیا جائے تو شرح پر کیا اثر ہوگا؟

**4.10** A اور B کے درمیان ہونے والے تعامل میں تعامل کی ابتدائی شرح (ro) کی A اور B کے مختلف ابتدائی ارتکاز کے لیے کی گئی پیمائش ذیل میں دی گئی ہے۔

| A/ mol $L^{-1}$ | 0.20 | 0.20 | 0.40 |
|---|---|---|---|
| B/ mol $L^{-1}$ | 0.30 | 0.10 | 0.05 |
| r0/mol $L^{-1}s^{-1}$ | $5.07 \times 10^{-5}$ | $5.07 \times 10^{-5}$ | $1.43 \times 10^{-4}$ |

A اور B کی مناسبت سے تعامل کا آرڈر کیا ہے؟

**4.11** تعامل کے حرکیاتی مطالعہ کے دوران مندرجہ ذیل نتائج اخذ کیے گئے۔

$$2A + B \rightarrow C + D$$

| تجربہ | [A]/mol $L^{-1}$ | [B]/mol $L^{-1}$ | تشکیل کی ابتدائی شرح D/mol $L^{-1}$ $min^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| I | 0.1 | 0.1 | $6.0 \times 10^{-3}$ |
| II | 0.3 | 0.2 | $7.2 \times 10^{-2}$ |
| III | 0.3 | 0.4 | $2.88 \times 10^{-1}$ |
| IV | 0.4 | 0.1 | $2.40 \times 10^{-2}$ |

تعامل کے لیے شرح کلیہ اور شرح مستقلہ معلوم کیجیے۔

**4.12** A کی مناسبت سے A اور B کے درمیان ہونے والا تعامل فرسٹ آرڈ کا ہے۔ اور B کی مناسبت سے صفر آرڈر کا ہے۔ مندرجہ ذیل جدول میں خالی جگہوں کو پُر کیجیے۔

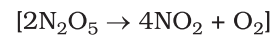
| تجربہ | [A]/ mol $L^{-1}$ | [B]/ mol $L^{-1}$ | ابتدائی شرح /mol $L^{-1}$ $min^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| I | 0.1 | 0.1 | $2.0 \times 10^{-2}$ |
| II | – | 0.2 | $4.0 \times 10^{-2}$ |
| III | 0.4 | 0.4 | – |
| IV | – | 0.2 | $2.0 \times 10^{-2}$ |

**4.13** ذیل میں دیے گئے شرح مستقلوں کی مدد سے فرسٹ آرڈر تعامل کی نصف عمر معلوم کیجیے۔

(i) 200 $s^{-1}$ (ii) 2 $min^{-1}$ (iii) 4 $years^{-1}$

**4.14** $^{14}C$ کے تابکار زیاں کی نصف عمر 5°730 برس ہے۔ ایک قدیمی آثار جو کہ لکڑی پر مشتمل دستکاری کی شکل میں ہے، زندہ درخت کی لکڑی کے مقابلے میں $^{14}C$ کی 80% مقدار موجود ہے نمونے کی عمر کا اندازہ لگائیے۔

**4.15** گیس فیز میں 315K پر $N_2O_3$ کی تحلیل کے لیے اعداد و شمار مندرجہ ذیل جدول میں دیے گئے ہیں۔

$$[2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2]$$

| t/s | 0 | 400 | 800 | 1200 | 1600 | 2000 | 2400 | 2800 | 3200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $10_2 \times [N_2O_5]$/mol$L^{-1}$ | 1.63 | 1.36 | 1.14 | 0.93 | 0.78 | 0.64 | 0.53 | 0.43 | 0.35 |

(i) $[N_2O_5]$ اور $t$ کے مابین گراف بنائیے۔

(ii) تعامل کی نصف عمر معلوم کیجیے۔

(iii) log $[N_2O_5]$ اور $t$ کے مابین گراف بنائیے۔

(iv) شرح کلیہ کیا ہے؟

(v) شرح مستقلہ کی تحسیب کیجیے۔

(vi) $k$ کی مدد سے نصف عمر معلوم کیجیے اور اس کا موازنہ (ii) سے کیجیے۔

**4.16** فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے شرح مستقلہ $60\ s^{-1}$ ہے۔ کتنی مدت کے بعد متعامل اپنے ابتدائی ارتکاز کا 1/16واں حصہ رہ جائے گا؟

**4.17** ایک ایٹمی دھماکہ کے دوران پیدا ہونے والے ماحصلات میں سے ایک $^{90}Sr$ ہے جس کی نصف عمر 28.1 برس ہے۔ اگر ایک نومولودہ بچے میں کیلشیم کے بجائے $^{90}Sr$ کی $1\mu g$ مقدار جذب ہوتی ہے تو 10 برس کے بعد اور 60 برس کے بعد اس کی کتنی مقدار باقی رہے گی، اگر یہ تحولی اعتبار سے ضائع نہ ہوتی ہو۔

**4.18** فرسٹ آرڈر تعامل کے لیے دکھائیے کہ 99% تعامل مکمل ہونے کے لیے درکار وقت 90% تعامل ہونے کے لیے درکار وقت کا دوگنا ہوتا ہے۔

**4.19** ایک فرسٹ آرڈر تعامل کے 30% تحلیل ہونے میں 40 منٹ لگتے ہیں۔ $t_{1/2}$ کی تحسیب کیجیے۔

**4.20** 543K پر ایزوآئسو پروپین (Azoisopropane) کی ہیکسین اور نائٹروجن میں تحلیل کے لیے مندرجہ ذیل اعداد و شمار اخذ کیے گئے ہیں۔

| *t* (sec) | P (mm of Hg) |
|---|---|
| 0 | 35-0 |
| 360 | 54.0 |
| 720 | 63.0 |

شرح مستقلہ کی تحسیب کیجیے۔

**4.21** مستقل حجم پر $SO_2Cl_2$ کی فرسٹ آرڈر حرارتی تحلیل کے دوران مندرجہ ذیل اعداد و شمار حاصل ہوئے ہیں۔

$$SO_2Cl_2\ (g) \rightarrow SO_2\ (g) + Cl_2\ (g)$$

| تجربہ | وقت / $s^{-1}$ | کل دباؤ / atm |
|---|---|---|
| 1 | 0 | 0.5 |
| 2 | 100 | 0.6 |

جب کل دباؤ 0.65 atm ہو تو تعامل کی شرح معلوم کیجیے۔

**4.22** مختلف درجہ حرارت پر $N_2O_5$ کی تحلیل کے لیے شرح مستقلہ نیچے دیے گئے ہیں

| $T/°C$ | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^5 \times ks^{-1}$ | 0.0788 | 1-70 | 25-7 | 178 | 2140 |

K اور 1/T کے مابین گراف کھینچیے نیز A اور Ea کی تحسیب کیجیے۔ 30° اور 50°C پر شرح مستقلہ کی پیشین گوئی کیجیے۔

**4.23** 546K پر ہائڈروکاربن کی تحلیل کے لیے شرح مستقلہ $2.418 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ ہے۔ اگر ایکٹیویشن توانائی 179.9 kJ/mol ہو تو پیش قوت نما فیکٹر کی قدر کیا ہوگی؟

**4.24** ایک تعامل $A \rightarrow$ Products پر غور کیجیے جس میں $k = 2.0 \times 10^{-2}s^{-1}$ ہے۔ اگر A کا ابتدائی ارتکاز $1.0\ mol\ L^{-1}$ ہو تو 100 کے بعد بچے ہوئے A کا ارتکاز معلوم کیجیے۔

**4.25** ایسڈ محلول کے اندر گلوکوز اور فرکٹوز میں سکروز کی تحلیل فرسٹ آرڈر شرح کلیہ کے مطابق ہوتی ہے جس میں $t_{1/2} = 3.00$ گھنٹہ ہے۔ 8 گھنٹوں کے بعد سکروز کے نمونے کی کتنی کسر باقی بچے گی؟

**4.26** ہائڈروکاربن کی تحلیل مندرجہ ذیل مساوات کے مطابق ہوتی ہے۔

$$k = (4.5 \times 10^{11} s^{-1})\ e^{-28000K/T}$$

$E_a$ کی تحسیب کیجیے۔

**4.27** $H_2O_2$ کی فرسٹ آرڈر تحلیل کے لیے شرح کلیہ مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعہ دیا گیا ہے۔

$$\log k = 14.34 - 1.25 \times 10^4 K/T$$

اس تعامل کے لیے $E_a$ کی تحسیب کیجیے اور کس درجۂ حرارت پر اس کی نصف عمر 256 منٹ ہوگی؟

**4.28** $10_C{}^0$ پر A کی ماحصلات میں تحلیل کے لیے K کی قدر $4.5 \times 10^3\ s^{-1}$ ہے اور ایکٹیویشن توانائی $60\ kJ\ mol^{-1}$ ہے۔ کس درجۂ حرارت پر $k$ کی قدر $1.5 \times 10^4 s^{-1}$ ہوگی؟

**4.29** 298K پر فرسٹ آرڈر تعامل کے 10% مکمل ہونے میں لگنے والا وقت 308K پر 25% تعامل ہونے میں لگنے والے وقت کے مساوی ہے۔ اگر A کی قدر $4 \times 10^{10} s^{-1}$ ہو تو 318K پر K اور Ea کی تحسیب کیجیے۔

**4.30** کسی تعامل کی شرح درجۂ حرارت میں 293K سے 313K تک اضافہ کرنے پر چار گنا ہوجاتی ہے۔ اس تعامل کے لیے ایکٹیویشن توانائی یہ فرض کرتے ہوئے معلوم کیجیے کہ اس کی قدر درجۂ حرارت کے ساتھ تبدیل نہیں ہوتی۔

## متن پر مبنی کچھ سوالوں کے جواب

**4.1** $r_{av} = 6.66 \times 10^{-6}\ Ms^{-1}$

**4.2** A کے غائب ہونے کی شرح = شرح تعامل
$= 0.005\ mol\ litre^{-1} min^{-1}$

**4.3** تعامل کا آرڈر 2 - 5 ہے۔

**4.4** $X \rightarrow Y$
شرح $= k[X]^2$
شرح میں 9 گنا اضافہ ہوگا

**4.5** $t = 444\ s$

**4.6** $1.925 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

**4.8** $Ea = 52.897\ kJ\ mol^{-1}$

**4.9** $1.471 \times 10^{-19}$